

A3

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-123755  
 (43)Date of publication of application : 25.04.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
 C01G 51/00  
 H01M 10/40

(21)Application number : 2001-315912

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 12.10.2001

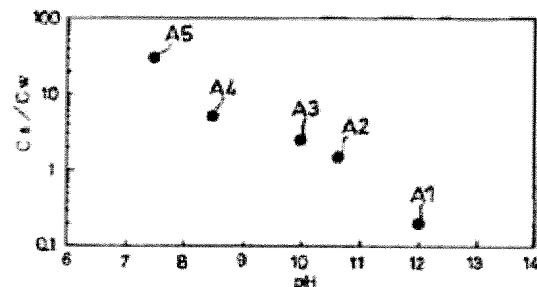
(72)Inventor : ARIMOTO SHINJI  
 HASHIMOTO AKIRA  
 OKUYAMA TAKAHIRO

## (54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a positive electrode active material for a nonaqueous electrolyte secondary battery having high specific capacity and does not exhibit a strong basicity.

**SOLUTION:** This positive electrode active material for the nonaqueous electrolyte secondary battery, composed of powder of lithium-containing compound oxide and having neutral lithium salt on its surface, is prepared by a preparation method comprising a process A for washing, filtering and drying the powder of a basic lithium-containing compound oxide with an acidic aqueous solution, a process B for spraying the acidic aqueous solution onto the powder of the lithium-containing compound oxide and drying the same, and a process C for spraying an acidic gas to the powder of the lithium-containing compound oxide.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-123755

(P2003-123755A)

(43)公開日 平成15年4月25日 (2003.4.25)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 0 1 M 4/58  
C 0 1 G 51/00  
H 0 1 M 10/40

識別記号

F I  
H 0 1 M 4/58  
C 0 1 G 51/00  
H 0 1 M 10/40

テ-マコ-ト<sup>\*</sup>(参考)  
4 G 0 4 8  
A 5 H 0 2 9  
Z 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数10 ○ L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-315912(P2001-315912)

(22)出願日 平成13年10月12日 (2001.10.12)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 有元 真司

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 橋本 彰

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 100072431

弁理士 石井 和郎 (外1名)

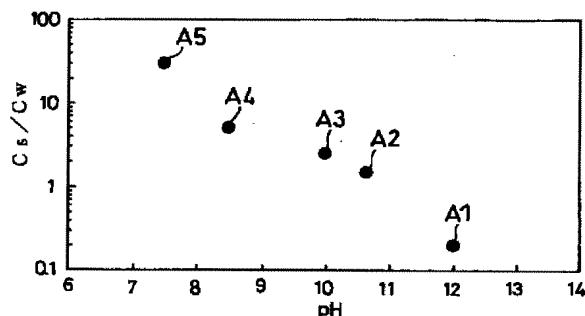
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 比容量が高く、かつ、強い塩基性を呈するこ  
とのない非水電解質二次電池用正極活物質を提供する。

【解決手段】 塩基性のリチウム含有複合酸化物の粉末  
を、酸性水溶液で洗浄し、ろ過し、乾燥する工程A、前  
記リチウム含有複合酸化物の粉末に、酸性水溶液を吹き  
つけ、乾燥する工程B、または前記リチウム含有複合酸  
化物の粉末に、酸性ガスを吹きつける工程Cを有する製  
造方法により、リチウム含有複合酸化物の粉末からな  
り、表面に中性リチウム塩を有する非水電解質二次電池  
用正極活物質を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム含有複合酸化物の粉末からなり、表面に中性リチウム塩を有することを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】 前記中性リチウム塩が、硫酸リチウム、硝酸リチウムおよび塩化リチウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項3】 前記リチウム含有複合酸化物が、 $\text{LiM}^{\text{a}}\text{O}_2$ および $\text{LiM}^{\text{b}}\text{O}_3$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、 $\text{M}^{\text{a}}$ および $\text{M}^{\text{b}}$ が、それぞれ $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Sr}$ および $\text{Cr}$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項4】 請求項1記載の非水電解質二次電池用正極活物質であって、水と前記正極活物質とを等重量で含む混合物のpHが8～10.5であり、前記混合物に含まれる遊離強酸イオン濃度が、遊離炭酸イオン濃度よりも高い非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項5】 前記強酸イオンが、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオンおよび塩化物イオンよりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項4記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項6】 塩基性のリチウム含有複合酸化物の粉末を、酸性水溶液で洗浄し、ろ過し、乾燥する工程を有することを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項7】 塩基性のリチウム含有複合酸化物の粉末に、酸性水溶液を吹きつけ、乾燥する工程を有することを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項8】 前記酸性水溶液が、硫酸、硝酸および塩酸ならびにこれらのアンモニウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む請求項6または7記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項9】 塩基性のリチウム含有複合酸化物の粉末に、酸性ガスを吹きつける工程を有することを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項10】 前記酸性ガスが、酸化硫黄、酸化窒素、塩化水素および塩素よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項9記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質二次電池用正極活物質およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源

を担う小型・軽量で、高エネルギー密度を有する二次電池への要望も高まっている。非水系二次電池は、とりわけ高電圧・高エネルギー密度を有することから、その開発が急がれています。

【0003】非水系二次電池のなかでは、特に高エネルギー密度を有することから、リチウム二次電池が注目を集めています。リチウム二次電池は、正極活物質としてリチウム含有複合酸化物を、負極材料として炭素材料を含んでおり、リチウム含有複合酸化物としては、特に $\text{LiCoO}_2$ の実用化が進んでいます。そこで、以下に $\text{LiCoO}_2$ の技術を例として示します。

【0004】 $\text{LiCoO}_2$ は、炭酸リチウム、水酸化リチウムなどのリチウム化合物と、酸化コバルト、炭酸コバルトなどのコバルト化合物とを、原子比 $\text{Co}/\text{Li}$ がほぼ1:1になるように混合し、650～1000°Cで5～20時間焼成することにより合成されます。

【0005】このようにして得られた正極活物質と、導電材と、接着剤とを、カルボキシメチルセルロース水溶液のような糊状溶液またはN-メチル-2-ピロリドンのような有機溶剤に分散させるとペーストが得られます。そのペーストを集電体となる金属箔に塗着し、乾燥後、圧延して、活物質層を有する正極板が作製されます。

【0006】しかしながら、従来の方法で合成された $\text{LiCoO}_2$ は、吸湿により、あるいはペーストの調製に用いると、強い塩基性を呈します。そのため、ペーストをアルミニウム箔のような集電体に塗着すると、集電体表面が腐食して、活物質層が脱落するという問題があります。また、電池を高温で保存すると、塩基性成分が極板上に不動態被膜を形成し、電池特性を著しく劣化させるという問題があります。

【0007】ペーストが塩基性を呈する原因を探求した結果、 $\text{LiCoO}_2$ の合成反応が充分に進行せず、未反応のリチウム化合物が粉末表面に残留し、これが水分と接触して塩基性を呈することが見出されました。未反応のリチウム化合物は、多くの場合、炭酸リチウムに変化しており、電池内に侵入した炭酸リチウムは、電池を高温で保存すると分解し、炭酸ガスを発生することが知られています。さらに、未反応のリチウム化合物は、空気中の二酸化炭素を吸収するため、電池内でのガス発生を増大させます。

【0008】上記問題は、 $\text{LiCoO}_2$ 以外のリチウム含有複合酸化物にも共通の問題である。これらの問題を解決するために、特開平5-266889号公報では、酸化コバルトと炭酸リチウムとを原子比 $\text{Co}/\text{Li}$ が1.01～1.07になるように混合して焼成することにより、 $\text{LiCoO}_2$ を合成し、未反応の炭酸リチウム量を最小にすることが提案されています。しかしながら、 $\text{Co}/\text{Li}$ 比を1.01～1.07にすると、酸化コバルトが残存してしまう。酸化コバルトは充放電容量に寄与しないため、電池容量の低下を生じる。

【0009】また、特開平8-69791号公報には、正極活物質と増粘剤を含むペーストに炭酸ガス等を含ませて、ペーストのpHを7~11に中和する技術が開示されている。しかし、ペーストに炭酸ガスを吸収させる工程が煩雑であるうえ、炭酸リチウムが生成してしまうため、実用的ではない。また、ペーストの分散媒に有機溶剤を用いる場合、ペーストへの酸の添加は副反応を誘発するため好ましくない。

【0010】さらに、特開平10-79244号公報では、リチウム含有複合酸化物からなる活物質、結着剤および導電材を溶媒中で混合する際、無機酸や有機酸を添加してペーストを得ることが提案されている。しかし、このような方法を採用しても、ペーストの調製に用いられるまでの間に活物質が二酸化炭素や水を吸収してしまうため、上記問題を抑制する効果は不充分である。また、ペーストに含まれる耐酸性の小さい物質、例えば結着剤が、酸で変質するという問題がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決するものであり、比容量が高く、かつ、強い塩基性を呈することのない活物質を提供するものである。また、本発明は、優れた性状のペーストを与える活物質を提供するものである。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、リチウム含有複合酸化物の粉末からなり、表面に中性リチウム塩を有することを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質に関する。前記中性リチウム塩は、硫酸リチウム、硝酸リチウムおよび塩化リチウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

【0013】前記リチウム含有複合酸化物としては、 $\text{LiM}^{\text{a}}\text{O}_2$ で表され、 $\text{M}^{\text{a}}$ が、Co、Ni、Mn、Mg、Fe、Al、Cu、Zn、Ca、Ba、SrおよびCrよりなる群から選ばれた少なくとも1種である複合酸化物や、 $\text{LiM}^{\text{b}}\text{O}_4$ で表され、 $\text{M}^{\text{b}}$ が、Co、Ni、Mn、Mg、Fe、Al、Cu、Zn、Ca、Ba、SrおよびCrよりなる群から選ばれた少なくとも1種である複合酸化物が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0014】水と前記正極活物質とを等重量で含む混合物のpHは8~10.5であることが好ましく、前記混合物に含まれる遊離強酸イオン濃度は、遊離炭酸イオン濃度よりも高いことが好ましい。前記強酸イオンは、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオンおよび塩化物イオンよりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

【0015】本発明は、また、塩基性のリチウム含有複合酸化物の粉末を、酸性水溶液で洗浄し、ろ過し、乾燥する工程A、前記リチウム含有複合酸化物の粉末に、酸性水溶液を吹きつけ、乾燥する工程B、または前記リチ

ウム含有複合酸化物の粉末に、酸性ガスを吹きつける工程Cを有することを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質の製造方法に関する。

【0016】工程AまたはBで用いる酸性水溶液は、硫酸、硝酸および塩酸ならびにこれらのアンモニウム塩よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことが好ましい。工程Cで用いる酸性ガスは、酸化硫黄、酸化窒素、塩化水素および塩素よりなる群から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、合成後に塩基性リチウム塩が残留し得る全てのリチウム含有複合酸化物に適用することができ、例えば $\text{LiCoO}_2$ および $\text{LiNiO}_2$ の粉末に有効である。

【0018】例えば $\text{LiCoO}_2$ 粉末の合成法としては、炭酸リチウム、水酸化リチウムなどのリチウム化合物と、酸化コバルト、炭酸コバルトのようなコバルト化合物とを所定の割合で混合し、高温で焼成する方法がよく知られている。この方法を採用すると、上述したように、未反応のリチウム化合物が $\text{LiCoO}_2$ 粉末中に残留する。そして未反応のリチウム化合物は、多くの場合、炭酸リチウムに変化しており、特に粉末粒子の表面に多く存在する。

【0019】本発明によれば、塩基性リチウム塩を含む塩基性リチウム含有複合酸化物の粉末（以下、塩基性粉末といふ。）を、酸性水溶液で洗浄し、ろ過し、乾燥する工程A、塩基性粉末に、酸性水溶液を吹きつけ、乾燥する工程B、または塩基性粉末に、酸性ガスを吹きつける工程Cを行う。そのため、炭酸リチウムなどの塩基性リチウム塩は、酸と反応して、硫酸リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウムなどの中性リチウム塩に変化する。中性リチウム塩は、水に溶解しても強酸イオンしか発生しないため、塩基性を呈することはない。

【0020】さらに、中性リチウム塩は、粉末の表面に多く生成するため、空気中の二酸化炭素や水と、活物質表面との接触を抑制する。これにより、活物質による二酸化炭素や水の吸収量が低減され、より効果的に活物質の塩基性を低下させることができる。従って、高温保存時におけるガス発生量を大幅に低減することができる。

【0021】工程A~Cのいずれかを行ふことにより、塩基性粉末に含まれる塩基性リチウム塩の濃度は低減される。工程A~Cのいずれかを経たリチウム含有複合酸化物を等重量の水と混合してペースト状混合物を調製した場合、混合物のpHは8~10.5になり、遊離強酸イオン濃度が遊離炭酸イオン濃度よりも高いことが望まれる。強酸イオンは、中性リチウム塩の溶解で生成するものであり、硫酸イオン、亜硫酸イオン、硝酸イオン、塩化物イオンなどが挙げられる。

【0022】前記混合物のpHが10.5を超えるほど塩基性が高い場合、正極集電体となるアルミニウム箔の

腐食を抑制する効果が不充分である。また、pHが10.5を超えると、電池内に水分が侵入しやすくなったり、電池を高温で保存した場合に極板上に不動態被膜を形成したりして、電池特性を劣化させる。一方、ペーストのpHが8未満では、リチウム含有複合酸化物が溶解し、電池容量を低下させことがある。

【0023】工程AまたはBで用いる酸性水溶液には、入手が容易で、コスト面でも有利なことから、硫酸、硝酸、塩酸、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウムなどの水溶液を用いることが好ましい。また、工程Cで用いる酸性ガスには、入手が容易で、コスト面でも有利なことから、酸化硫黄、酸化窒素、塩化水素、塩素などを用いることが好ましい。酸化硫黄としては、SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>などを用いることができ、酸化窒素としては、NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>などを用いることができる。

【0024】製造工程が容易である点で、工程A～Cのうちでは、工程Cが最も有効である。また、工程Cは水を用いないため、水で劣化しやすい活物質、例えばLiNiO<sub>2</sub>の製造において特に有利である。工程Cで用いる酸性ガスとしては、ガスの安定性およびアルカリとの反応性の点で、SO<sub>2</sub>が最も好ましい。SO<sub>2</sub>ガスには、空気との混合ガスを用いることができる。SO<sub>2</sub>と空気との混合ガスにおいて、SO<sub>2</sub>の濃度は50%以下であることが、使用の便宜上好ましい。

【0025】工程Bでは、酸性水溶液を塩基性粉末に吹き付けながら、35～100°Cになるように粉末を加熱することが好ましい。

【0026】本発明は、どのような形状の電池にも適用することができ、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型などの電池に適用することができる。また、電気自動車等に用いる大型電池にも適用できる。

#### 【0027】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

【実施例1】炭酸リチウムと酸化コバルトとを原子比C<sub>o</sub>/Liが1.00になるように混合した。この混合物を空気雰囲気の電気炉内に入れ、炉内の温度を900°Cまで2時間で昇温し、900°Cで10時間保持することにより、LiCoO<sub>2</sub>粉末A1を合成した。

【0028】次に、1000gのLiCoO<sub>2</sub>粉末A1と表1に示す濃度にそれぞれ調整した硫酸水溶液2Lとを反応槽に入れ、攪拌洗浄し、ろ過し、乾燥することにより、活物質粉末A2～A5を得た。粉末A2～A5の表面を、飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)で調べたところ、中性塩である硫酸リチウムが粉末表面に付着していることがわかった。

#### 【0029】

【表1】

粉末	硫酸水溶液の濃度 (mol/L)
A2	0.005
A3	0.0125
A4	0.05
A5	0.25

【0030】粉末A1～A5を、それぞれ等重量の水と混合し、得られた混合物の水のpHを測定した。次いで、pH測定後のペーストをろ過し、ろ液の遊離イオン濃度を測定した。測定は誘導結合プラズマ( ICP)発光分光分析により行なった。前記水性混合物のpHと、硫酸イオン濃度C<sub>s</sub>と炭酸イオン濃度C<sub>w</sub>との比:C<sub>s</sub>/C<sub>w</sub>との関係を図1に示した。

【0031】次に、LiCoO<sub>2</sub>粉末A1を用いて、図2に示したような角型の非水電解質二次電池(幅34mm、高さ50mm)を作製した。

#### (i) 正極板の作製

100重量部の粉末A1と、導電材としてアセチレンブラック3重量部と、結着剤としてポリ四フッ化エチレン7重量部とを混合し、1重量%のカルボキシメチルセルロースを含む水溶液100重量部を加え、攪拌混合して、ペースト状の正極合剤を得た。正極合剤は、厚さ20μmのアルミニウム箔製集電体の両面に塗布し、乾燥後、圧延し、所定寸法に裁断して、正極板とした。

#### 【0032】(ii) 負極板の作製

平均粒径が約20μmの鱗片状黒鉛100重量部と、結着剤のスチレン/ブタジエンゴム3重量部とを混合し、1重量%のカルボキシメチルセルロースを含む水溶液100重量部を加え、攪拌混合して、ペースト状の負極合剤を得た。負極合剤は、厚さ15μmの銅箔製集電体の両面に塗布し、乾燥後、圧延し、所定寸法に裁断して、負極板とした。

#### 【0033】(iii) 非水電解質の調製

非水電解質は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、1.0mol/Lの濃度でLiPF<sub>6</sub>を溶解して調製した。

#### 【0034】(iv) 電池の組み立て

厚さ25μmの微多孔性ポリエチレン樹脂製セバーラタを介して、正極板と負極板とを渦巻状に巻回して、極板群1を構成した。正極板および負極板には、それぞれアルミニウム製正極リード2およびニッケル製負極リード3を溶接した。極板群1は、上部にポリエチレン樹脂製絶縁リング(図示しない)を装着して、アルミニウム製電池ケース4内に収容した。正極リード2の他端は、アルミニウム製封口板5にスポット溶接し、負極リード3の他端は、封口板5の中心部にあるニッケル製負極端子6の下部にスポット溶接した(図は溶接前の状態を示す)。電池ケース4の開口端部と封口板5とをレーザ溶接し、所定量の非水電解質を注入口から注入した。最後に注入口にアルミニウム製の栓7を配してレーザー溶接し、図2に示すような電池A1を完成した。

## 【0035】(v) 活物質比容量の測定

得られた電池の充放電を環境温度20°Cで行った。充電は、600mAの電流で、充電終止電位を4.2Vとして2時間行った。放電は、600mAの電流で、放電終止電位を3.0Vとして行った。10サイクル目の電池容量を粉末A1の重量で割ることにより、活物質比容量を算出した。

## 【0036】(vi) 容量維持率の測定

活物質比容量の測定に続き、さらに電池を充電し、充電状態の電池を、60°Cで20日間保存した。次いで、保存後の電池を上記と同条件で放電して容量を求めた。得られた保存後の容量の、保存前の容量に対する割合を100分率で求めた。

【0037】次いで、LiCoO<sub>2</sub>粉末A1の代わりに活物質粉末A2～A5を用いたこと以外、電池A1と同様の電池A2～A5をそれぞれ作製した。また、電池A2～A5の活物質比容量および容量維持率を上記と同様に求めた。粉末と水との混合物のpHと、活物質比容量と、容量維持率との関係を図3に示す。

【0038】《実施例2》実施例1で得られたLiCoO<sub>2</sub>粉末A1を1000g計量し、流動層乾燥機に入れ、流動させた。流動層内に設置されたスプレーノズルから、表2に示す濃度にそれぞれ調整した硫酸水溶液500mLを、20mL/分の割合で噴射し、粉末A1に吹き付けながら、流動層内の温度が80°Cになるまで加熱・乾燥させ、活物質粉末A6～A9を得た。粉末A6～A9の表面をTOF-SIMSで調べたところ、中性塩である硫酸リチウムが、粉末表面に付着していることがわかった。

## 【0039】

## 【表2】

粉末	硫酸水溶液の濃度(mol/L)
A6	0.02
A7	0.05
A8	0.2
A9	1

【0040】粉末A6～A9を用いて、水性混合物のpH、ならびに前記混合物のろ液の遊離イオン濃度を実施例1と同様にして求めた。水性混合物のpHと、硫酸イオン濃度C<sub>s</sub>と炭酸イオン濃度C<sub>w</sub>との比：C<sub>s</sub>/C<sub>w</sub>との関係を図4に示した。

【0041】次いで、LiCoO<sub>2</sub>粉末A1の代わりに活物質粉末A6～A9を用いたこと以外、実施例1の電池A1と同様の電池A6～A9をそれぞれ作製した。また、電池A6～A9の活物質比容量および容量維持率を実施例1と同様に求めた。水性混合物のpHと、活物質比容量と、容量維持率との関係を図5に示す。

【0042】《実施例3》実施例1で得られたLiCoO<sub>2</sub>粉末A1を1000g計量し、攪拌装置を有する容器に入れ、攪拌した。前記容器内に表3に示す濃度にそ

れぞれ調整した25°Cの亜硫酸ガス(SO<sub>2</sub>)と空気の混合ガスを、流量500mL/分で注入しながら、さらに60分間粉末を攪拌し、活物質粉末A10～A13を得た。粉末A10～A13の表面をTOF-SIMSで調べたところ、中性塩である硫酸リチウムが、粉末表面に付着していることがわかった。これは、SO<sub>2</sub>と塩基性リチウム塩とが反応して亜硫酸リチウムが生成し、亜硫酸リチウムがさらに空気中の酸素と反応して、硫酸リチウムに変化したものと考えられた。

## 【0043】

## 【表3】

粉末	亜硫酸混合ガスの濃度(%)
A10	0.5
A11	1.25
A12	5
A13	25

【0044】粉末A10～A13を用いて、水性混合物のpH、ならびに前記混合物のろ液の遊離イオン濃度を実施例1と同様にして求めた。水性混合物のpHと、硫酸イオン濃度C<sub>s</sub>と炭酸イオン濃度C<sub>w</sub>との比：C<sub>s</sub>/C<sub>w</sub>との関係を図6に示した。

【0045】次いで、LiCoO<sub>2</sub>粉末A1の代わりに活物質粉末A10～A13を用いたこと以外、実施例1の電池A1と同様の電池A10～A13をそれぞれ作製した。また、電池A10～A13の活物質比容量および容量維持率を実施例1と同様に求めた。水性混合物のpHと、活物質比容量と、容量維持率との関係を図7に示す。

【0046】図1および図3～7に示されるように、粉末と水との水性混合物のpHが8未満では、活物質比容量が不充分であった。pHが8未満の場合、未反応の炭酸リチウムと硫酸とが反応し、硫酸リチウムが生成した他、過剰の硫酸がLiCoO<sub>2</sub>と反応してしまったため、活物質比容量が減少したものと考えられる。一方、pHが8以上では、充分な活物質比容量が得られた。

【0047】pHが10.5を超えると、容量維持率が不充分であった。水性混合物がpH10.5を超える高い塩基性を示す場合、高温保存中に、正極集電体であるアルミニウム箔が腐食して活物質層が極板から脱落したため、容量が減少したものと考えられた。また、活物質が強い塩基性を呈する場合、水分が電池内に混入し、LiPF<sub>6</sub>を分解してフッ酸を生成し、フッ酸が集電体やケースを腐食して、容量維持率の低下に寄与したものと考えられる。さらに、未反応の炭酸リチウムが高温保存した際に分解し、炭酸ガスを発生し、極板の隙間にガスが混入し、活物質比容量が減少したとも考えられる。一方、pHが9～10の場合には、容量維持率が85%以上と非常に優れていた。

【0048】《実施例4》実施例1で得られたLiCoO<sub>2</sub>粉末A1を1000gと、0.025mol/Lの

硫酸アンモニウム水溶液2Lとを反応槽に入れ、攪拌混合し、ろ過し、乾燥することにより、活物質粉末Bを得た。また、0.05mol/Lの硝酸水溶液または0.05mol/Lの塩酸水溶液を用いたこと以外、上記と同様にして、活物質粉末CおよびDを得た。

【0049】粉末B～Dを用いて、水性混合物のpH、ならびに前記混合物のろ液の遊離イオン濃度を実施例1と同様にして求めた。水性混合物のpHと、強酸イオン（硫酸イオン、硝酸イオンまたは塩化物イオン）濃度Csと炭酸イオン濃度Cwとの比：Cs/Cwを表4に示した。

【0050】

【表4】

粉末	pH	Cs/Cw
A1	12.0	0.2
B	9.0	8.5
C	9.2	8.2
D	8.7	10.7

【0051】表4に示したように、硫酸アンモニウム、硝酸または塩酸の水溶液を用いた場合にも、攪拌洗浄の工程により、水性混合物のpHを充分に低下させることができた。

【0052】次いで、LiCoO<sub>2</sub>粉末A1の代わりに活物質粉末B～Dを用いたこと以外、実施例1の電池Aと同様の電池B～Dをそれぞれ作製した。また、電池B～Dの活物質比容量および容量維持率を実施例1と同様に求めた。結果を表5に示す。

【0053】

【表5】

電池	活物質比容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
A1	141	60
B	141	92
C	141	88
D	141	90

【0054】表5に示したように、活物質粉末B～Dを用いた場合にも、電池A1に比べて活物質比容量を低下させることなく、容量維持率の高い電池を得ることができた。

【0055】《実施例5》実施例1で得られたLiCoO<sub>2</sub>粉末A1を1000gを計量し、流動層乾燥機に入れ、流動させた。流動層内に設置されたスプレーノズルから、0.1mol/Lの硫酸アンモニウム水溶液500mlを、20ml/分の割合で噴射し、粉末A1に吹き付けながら、流動層内の温度が80℃になるまで加熱・乾燥させ、活物質粉末Eを得た。また、0.2mol/Lの硝酸水溶液または0.2mol/Lの塩酸水溶液を用いたこと以外、上記と同様にして、活物質粉末FおよびGを得た。

【0056】粉末E～Gを用いて、水性混合物のpH、

ならびに前記混合物のろ液の遊離イオン濃度を実施例1と同様にして求めた。水性混合物のpHと、強酸イオン（硫酸イオン、硝酸イオンまたは塩化物イオン）濃度Csと炭酸イオン濃度Cwとの比：Cs/Cwを表6に示した。

【0057】

【表6】

粉末	pH	Cs/Cw
A1	12.0	0.2
E	9.2	4.8
F	8.8	6.0
G	9.1	5.7

【0058】表6に示したように、硫酸アンモニウム、硝酸または塩酸の水溶液を用いた場合にも、水性混合物のpHを充分に低下させることができた。

【0059】次いで、LiCoO<sub>2</sub>粉末A1の代わりに活物質粉末E～Gを用いたこと以外、実施例1の電池Aと同様の電池E～Gをそれぞれ作製した。また、電池E～Gの活物質比容量および容量維持率を実施例1と同様に求めた。結果を表7に示す。

【0060】

【表7】

電池	活物質比容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
A1	141	60
E	141	92
F	141	90
G	141	90

【0061】表7に示したように、活物質粉末E～Gを用いた場合にも、電池A1に比べて活物質比容量を低下させることなく、容量維持率の高い電池を得ることができた。

【0062】《実施例6》実施例1で得られたLiCoO<sub>2</sub>粉末A1を1000g攪拌装置を有する容器に入れ、攪拌した。前記容器内に25℃で、NO<sub>2</sub>を2.5%含むNO<sub>2</sub>と空気との混合ガスを流量500ml/分で注入しながら、さらに60分間粉末を攪拌し、活物質粉末Hを得た。また、塩化水素を2.5%含む塩化水素と空気との混合ガスまたは塩素を2.5%含む塩素と空気との混合ガスを用いたこと以外、上記と同様にして、活物質粉末IおよびJを得た。

【0063】粉末H～Jを用いて、水性混合物のpH、ならびに前記混合物のろ液の遊離イオン濃度を実施例1と同様にして求めた。水性混合物のpHと、強酸イオン（硝酸イオンまたは塩化物イオン）濃度Csと炭酸イオン濃度Cwとの比：Cs/Cwを表8に示した。

【0064】

【表8】

粉末	pH	Cs/Cw
A1	12.0	0.2
H	9.0	5.1
I	8.5	4.8
J	8.9	5.0

【0065】表8に示したように、酸化窒素ガス、塩化水素ガスまたは塩素ガスを用いた場合にも、水性混合物のpHを充分に低下させることができた。

【0066】次いで、LiCoO<sub>2</sub>粉末A1の代わりに活物質粉末H～Jを用いたこと以外、実施例1の電池Aと同様の電池H～Jをそれぞれ作製した。また、電池H～Jの活物質比容量および容量維持率を実施例1と同様に求めた。結果を表9に示す。

【0067】

【表9】

電池	活物質比容量 (mAh/g)	容量維持率 (%)
A1	141	60
H	141	89
I	141	90
J	141	89

【0068】表9に示したように、活物質粉末H～Jを用いた場合にも、電池A1に比べて活物質比容量を低下させることなく、容量維持率の高い電池を得ることができた。

【0069】《実施例7》正極板を以下の手順で作製した。100重量部の粉末A1と、導電材としてアセチレンブラック3重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン4重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドン100重量部を加え、攪拌混合して、ペースト状の正極合剤を得た。正極合剤は、厚さ20μmのアルミニウム箔製集電体の両面に塗布し、乾燥後、圧延し、所定寸法に裁断して、正極板とした。上記のように、分散媒にN-メチル-2-ピロリドンを用いた正極合剤から作製した正極板を用いたこと以外、実施例1の電池A1と同様の電池K1を作製した。

【0070】次いで、LiCoO<sub>2</sub>粉末A1の代わりに実施例1の活物質粉末A2～A5を用いたこと以外、電池K1と同様にして電池K2～K5をそれぞれ作製した。また、電池K1～K5の活物質比容量および容量維持率を実施例1と同様に求めた。粉末と水との混合物のpHと、活物質比容量と、容量維持率との関係を図8に示す。

【0071】図8より、正極板の作製に有機溶剤を用いた場合にも、本発明によれば、優れた特性の電池を得ることができることが確認できた。従来のペーストに炭酸ガスを吸収させたり、酸を添加したりする方法では、正

極合剤の分散媒として水を用いる必要があるが、本発明では、正極合剤の分散媒として有機溶剤を用いることができる。従って、活物質自体を酸で処理する点に特徴を有する本発明は、正極合剤の分散媒として有機溶剤を用いる場合に特に有効であると言える。

【0072】なお、実施例1では、LiCoO<sub>2</sub>粉末A1の原料に炭酸リチウムを用いたが、水酸化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウム等を用いても同様の効果が得られると考えられる。

10 【0073】

【発明の効果】本発明によれば、比容量が高く、かつ、強い塩基性を呈することのない正極活物質を提供することができる。本発明の正極活物質を用いれば、高容量で、優れた高温保存特性を有する非水電解質二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】粉末A1～A5を含む水性混合物のpHと、遊離イオン濃度比：Cs/Cwとの関係を示す図である。

20 【図2】実施例1で作製した角型非水電解質二次電池の一部を切り欠いた斜視図である。

【図3】粉末A1～A5を含む水性混合物のpHと、電池A1～A5の活物質比容量および容量維持率との関係を示す図である。

【図4】粉末A6～A9を含む水性混合物のpHと、遊離イオン濃度比：Cs/Cwとの関係を示す図である。

【図5】粉末A6～A9を含む水性混合物のpHと、電池A6～A9の活物質比容量および容量維持率との関係を示す図である。

30 【図6】粉末A10～A13を含む水性混合物のpHと、遊離イオン濃度比：Cs/Cwとの関係を示す図である。

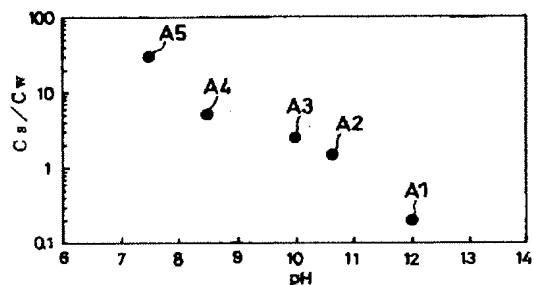
【図7】粉末A10～A13を含む水性混合物のpHと、電池A10～A13の活物質比容量および容量維持率との関係を示す図である。

【図8】粉末K1～K5を含む水性混合物のpHと、電池K1～K5の活物質比容量および容量維持率との関係を示す図である。

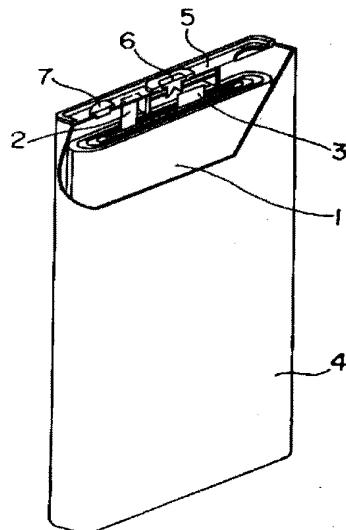
【符号の説明】

- 1 極板群
- 2 正極リード
- 3 負極リード
- 4 電池ケース
- 5 封口板
- 6 負極端子
- 7 アルミニウム製の栓

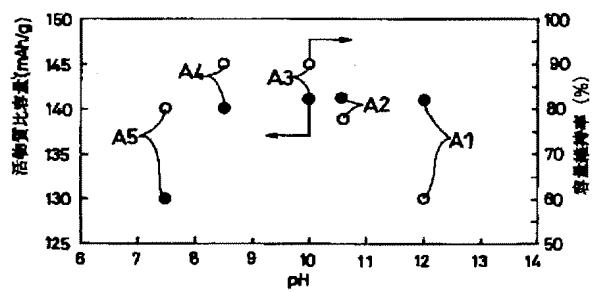
【図1】



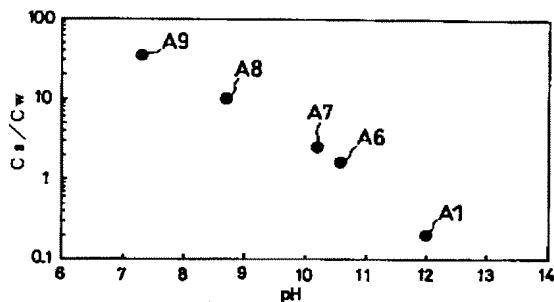
【図2】



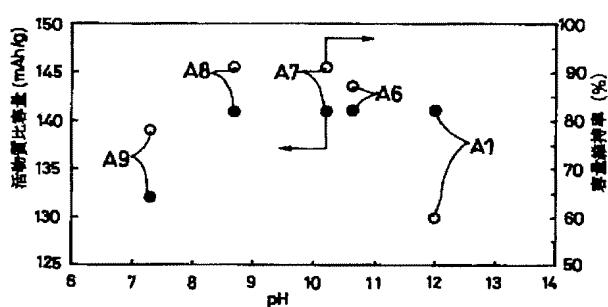
【図3】



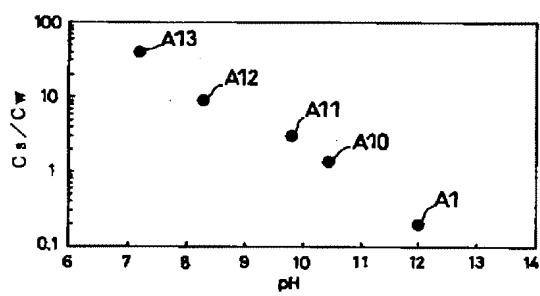
【図4】



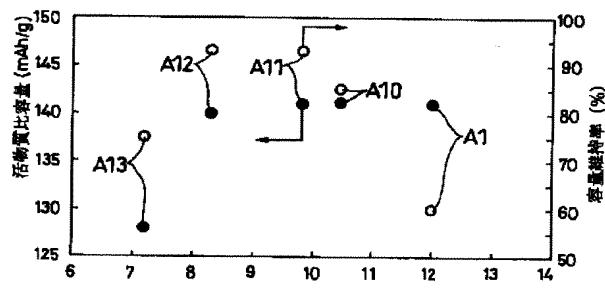
【図5】



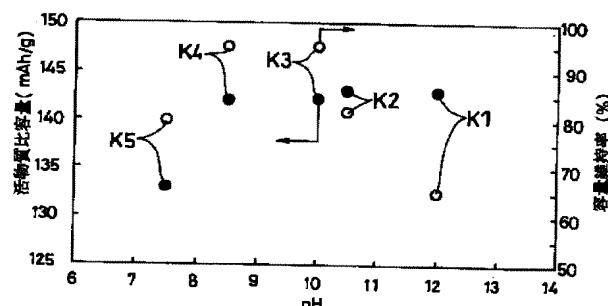
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 奥山 高弘  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AB04 AC06 AD03  
AE05  
5H029 AJ03 AK03 AL07 AM03 AM05  
AM07 BJ02 BJ14 CJ02 CJ08  
CJ12 CJ28 DJ08 DJ16 EJ03  
HJ01 HJ02 HJ10  
5H050 AA08 BA17 CA07 CA08 CA09  
CB08 DA09 EA11 FA05 FA17  
FA18 GA02 GA10 GA12 GA14  
GA27 HA02 HA10